

PROGRAMME

N° 511

DES

PRÉPARATIONS CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Exécutées dans les laboratoires de l'École Supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

PRÉSENTÉES EN SÉANCE PUBLIQUE

Le 31 Mars 1892

PAR

Gaston GUIRAUD

Né à Moussan (Aude) le 24 novembre 1862

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} Classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE GUSTAVE FIRMIN ET MONTANE

Place de la Mairie, ancienne Faculté des Sciences

1892

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Professeurs

MM.

J.-E. DIACON (I. P. ☿), DIRECTEUR	<i>Chimie générale.</i>
F. JEANJEAN (I. P. ☿)	<i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
L. SOUBEIRAN ****	<i>Pharmacie.</i>
L. COURCHET (A. ☿)	{ <i>Histoire naturelle des médicaments</i> <i>Botanique.</i>
N.	<i>Physique.</i>

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

COURCHET, professeur.	<i>Organographie.</i>
MASSOL, chargé du cours	<i>Physique.</i>
GAY, Agrégé, chargé du cours.	<i>Matière médicale.</i>
ASTRE, chargé du cours	<i>Chimie minérale.</i>
GAY, Agrégé	<i>Pharmacie galénique.</i>
IMBERT, chargé du cours	<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>

Agrégés

MM. G. MASSOL (A. ☿).
F. GAY (A. ☿).
C. ASTRE (A. ☿), chargé des fonctions.

Secrétaire H. GOT (I. P. ☿).

Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ☿).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MON GRAND'PÈRE

A MES MAÎTRES

A MES AMIS

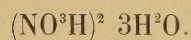
G. GUIRAUD.

PROGRAMME

DES

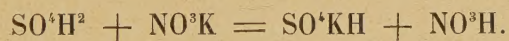
PRÉPARATIONS CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Acide Azotique



PRÉPARATION. — L'acide azotique s'obtient en décomposant par l'acide sulfurique, le nitrate de potasse réduit en poudre grossière.

On emploie ces deux corps à poids égaux d'après les proportions données par l'équation suivante :



L'acide sulfurique décompose le nitrate de potasse et met l'acide azotique en liberté.

Le résidu restant dans la cornue est formé par du bi-sulfate de potasse.

Si on voulait obtenir du sulfate neutre de potasse on devrait employer une proportion moitié moindre d'acide sulfurique :



Mais la réaction ne serait complète, dans ce sens, qu'en chauffant à une température plus élevée, température à laquelle l'acide azotique se décomposerait en peroxyde d'azote, oxygène et eau.

Dans le commerce on prépare l'acide azotique en substituant l'azotate de soude à l'azotate de potasse ; aussi contient-il toujours de l'acide chlorhydrique provenant des chlorures que renfermait cet azotate. L'acide azotique obtenu comme nous l'indiquons plus haut n'est jamais pur. C'est un liquide légèrement coloré en vert ou jaune verdâtre.

Il peut contenir SO^4H^2 , SO^4K^2 et SO^4NA^2 en quantité variable, HCl et des chlorures, de l'acide hypoazotique, du fer, du cuivre, de l'iode, de l'arsenic.

PURIFICATION. — Pour débarrasser l'acide azotique des sulfates ou de l'acide sulfurique, on le traite par le nitrate de plomb et on laisse macérer pendant deux jours. L'acide sulfurique et les sulfates sont précipités à l'état de SO^4Pb . Ce nitrate de plomb précipite en même temps une partie des chlorures et de HCl.

On traite ensuite l'acide nitrique par une solution concentrée de nitrate d'argent et on ajoute peu à peu cette solution jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique soit précipité à l'état de chlorure d'argent ; ce résultat obtenu, on place l'acide dans un endroit obscur et on l'abandonne jusqu'à ce que le chlorure d'argent se soit déposé. Le chlorure d'argent ne se dépose que fort lentement.

On filtre ensuite sur l'amiante.

L'acide nitrique peut encore contenir des vapeurs nitreuses. Pour l'en débarrasser, on fait passer un courant de CO^2 dans NO^3H chauffé, en ayant soin néanmoins de rejeter les premières parties qui passent à la distillation.

Pur, l'acide azotique est un liquide incolore ; il a pour formule NO^3H ; il se décompose à la lumière en donnant de l'eau, de l'oxygène et des vapeurs nitreuses.

Il bout à 86° , a une densité de 1.52 à 20° marquant $48^\circ 5$ à l'aréomètre Baumé.

Quand on le chauffe, son point d'ébullition s'élève peu à peu à 123° et il distille alors un produit ayant pour formule $(\text{NO}^3\text{H})^23\text{H}^2\text{O}$.

L'acide azotique est un puissant agent d'oxydation ; il transforme l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine en acides iodique, sulfurique, phosphorique, arsenique, antimonique.

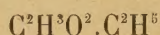
L'acide azotique fumant n'a pas d'action sur le fer, qui se dissout très bien dans l'acide étendu ; de plus si après avoir plongé du fer dans l'acide fumant, on le place dans l'acide ordinaire, il ne se dissout pas, il est devenu passif. Il suffit alors, pour déterminer l'attaque du fer, de le toucher avec un fil de platine, de cuivre ou d'argent.

L'acide azotique est employé en pharmacie. On l'emploie comme escharotique pour toucher les ulcères ; uni à l'alcool il constitue l'esprit de nitre dulcifié qui sert à dissoudre le baume de Copahu dans la potion de Chopart. Il sert à préparer le nitrate acide de mercure et le fulmicoton, la nitroglycérine, la nitrobenzine ; il entre aussi dans la préparation de la pommade citrine.

Dans l'industrie on emploie l'acide nitrique pour dissoudre les métaux, pour teindre la soie en jaune.

Ether Acétique

ACÉTATE D'ÉTHYLE. — ETHER ÉTHYLACÉTIQUE



Mode de préparation employé :

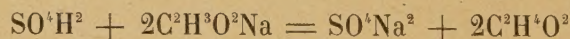
L'éther acétique s'obtient en traitant l'acétate de soude bien desséché par un mélange d'alcool à 95° et d'acide sulfurique.

Acétate de soude desséché . . .	100 grammes
Acide sulfurique	150 —
Alcool à 95°	60 —

On laisse en contact pendant vingt-quatre heures, puis on distille au bain de sable.

On introduit alors le produit de la distillation dans un flacon avec la moitié de son volume d'une solution saturée de chlorure de sodium. On agite un moment, on laisse reposer et on décante la partie étherée que l'on met en contact avec un dixième de son poids de carbonate de potasse bien desséché. On laisse ainsi pendant vingt-quatre heures et on distille de nouveau au bain de sable.

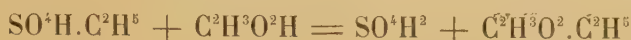
Sous l'influence de la chaleur, l'acide sulfurique décompose l'acétate de soude, pour donner naissance à de l'acide acétique, en même temps qu'il se forme du sulfate de soude, d'après la réaction suivante :



L'acide sulfurique en excès réagit alors sous l'alcool et donne de l'acide sulfovinique.



et l'acide sulfovinique en présence de l'acide acétique donne de l'acétate d'éthyle d'après la réaction



On peut remplacer dans cette préparation l'acétate de soude par l'acétate de potasse, l'acétate de cuivre, l'acétate de plomb.

On peut encore préparer l'éther acétique en remplaçant le sel de soude, de potasse, etc., par l'acide acétique lui-même (procédé indiqué par Thénard).

Découvert par Lauraguais, en 1759, l'éther acétique est un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable, rappelant celle de l'éther ordinaire et de l'acide acétique ; il brûle avec une flamme blanc jaunâtre. Sa densité est de 0.9146 à 0° ; il bout à 72°, 78.

Traité par KOH ou NaOH, l'éther acétique se transforme en acétate alcalin et alcool éthylique (caractère des éthers salins).

Par SO^4H^2 concentré, l'éther acétique se transforme en acide acétique et oxyde d'éthyle.

Par SO^4H^2 étendu, il se transforme en acide acétique et alcool.

ALTÉRATIONS. — Conservé longtemps, l'éther acétique finit par s'altérer au contact de l'humidité de l'air.

L'éther acétique ne doit pas produire d'effervescence avec les carbonates ; il ne doit pas rougir le tournesol, car alors il contient de l'acide acétique.

Il contient quelquefois de l'alcool. On reconnaît ce dernier

en mélangeant l'éther acétique à son volume de glycérine. Celle-ci s'empare de l'alcool et diminue le volume de l'éther.

L'éther acétique sert, en frictions excitantes, contre les douleurs rhumatismales.

On l'emploie aussi quelquefois à l'intérieur contre l'ivresse et les indigestions.

Il entre dans la composition du baume acétique camphré.

Savon animal râpé.	5 grammes
Camphre.	5 —
Ether acétique	35 —
Huile de thym	10 gouttes

On fait dissoudre à froid et on conserve dans un flacon bien bouché. On l'emploie aussi comme véhicule de la teinture de cantharides.

Carbonate de soude pur



On retirait autrefois le carbonate de soude du commerce des cendres de divers végétaux marins tels que les barilles et les salsoles qui croissent sur les côtes d'Espagne, et les salicornes que l'on trouve sur les côtes de Languedoc et de Provence.

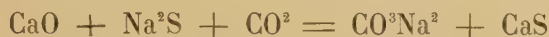
On le prépare aujourd'hui, en chauffant un mélange intime de sulfate de soude, de craie et de houille.

Sulfate de soude.	1.000 gr.
Craie	1.000 gr.
Houille	530 gr.

Le charbon s'empare de l'oxygène, du sulfate de soude et transforme ce sel en sulfure de sodium, d'après la réaction suivante :



D'un autre côté, le carbonate de chaux se décompose en CO^2 et en chaux. La chaux réagit à une haute température sur Na^2S et donne un sulfure de calcium et de la soude qui fixe CO^2 pour former du carbonate de soude :



Le carbonate de soude ainsi préparé n'est jamais pur, il contient surtout du sulfate de soude, du chlorure de sodium et de la soude caustique. On y trouve aussi des sels de potasse correspondants, des traces de sulfures et d'hyposulfites.

On le débarrasse de ces impuretés en le dissolvant dans l'eau distillée bouillante, on évapore jusqu'à ce qu'une pellicule se forme à la surface du liquide, puis on laisse cristalliser. Les premiers cristaux obtenus sont toujours un peu colorés.

On répète l'opération trois et quatre fois et on obtient ainsi des cristaux tout à fait incolores.

Les eaux-mères évaporées laissent aussi déposer des cristaux.

Le carbonate de soude pur cristallise en gros prismes rhomboïdaux, transparents. Ces cristaux renferment 10 molécules d'eau.

ESSAI. — On reconnaît que le carbonate de soude pur ne renferme ni chlorure ni sulfate de soude, lorsque sa solution étendue, traitée par un léger excès d'acide nitrique pur ne précipite ni par le chlorure de baryum (absence de sulfate), ni par le nitrate d'argent (absence de chlorure).

Quelquefois, l'acide nitrique produit avec les sels de soude un dégagement d'hydrogène sulfuré (traces de sulfure) ou un dégagement d'anhydride sulfureux (présence de sulfates ou d'hyposulfites).

Le carbonate de soude est surtout employé dans l'industrie, il sert au blanchiment du fil et du coton.

Traité par la chaux il donne la solution de soude caustique, appelée lessive des savonniers, qui sert à la fabrication des savons durs et résineux, des potasses factices, à la fabrication des verres à vitres et des glaces.

Chlorure de chrome hydraté

Le chlorure de chrome hydraté se prépare de deux façons :

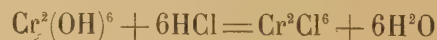
1° On dissout le chlorure de chrome anhydre en présence d'une petite quantité de protochlorure et on obtient une liqueur verte qui, évaporée sur l'acide sulfurique, laisse déposer des cristaux d'hydrate de chrome ayant pour formule



Ces cristaux constituent l'hydrate de chrome vert.

2° Procédé employé : On ajoute à de l'acide chlorhydrique un excès d'oxyde de chrome hydraté, on porte à l'ébullition et on filtre pour se débarrasser de l'oxyde de chrome non dissous. On concentre la liqueur et on laisse cristalliser.

L'oxyde de chrome est décomposé par l'acide chlorhydrique d'après la réaction suivante :



Les cristaux obtenus sont colorés en bleu.

Chauffé à une température de 120° , le chlorure de chrome hydraté donne naissance à un oxychlorure dont la composition est exprimée par la formule :



Cet oxychlorure se présente sous la forme d'une masse verte, déliquescente et soluble dans l'eau.

A 170° la matière se transforme en deux chlorures : l'un de ces chlorures est soluble, l'autre est insoluble et constitue une poudre pesante, de coloration rouge.

Si l'on chauffe au rouge sombre à l'abri du contact de l'air, la matière devient rouge d'abord et cristalline.

Si l'on élève encore la température, la couleur pâlit, passe au gris cendre, puis devient verte. On a alors un chlorure dont la constitution est exprimée par $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 2\text{Cr}^2\text{O}^3$.

Le chlorure de chrome n'est pas employé dans l'industrie. On ne connaît pas non plus son usage en pharmacie.

Collyre de Lanfranc

Vin blanc	100 gr.
Eau de rose.	38 »
Sulfure jaune d'arsenic . . .	1 » 50
Acétate cuivrique basique . .	1 »
Myrrhe.. . . .	0 » 50
Aloès	0 » 50

Réduire d'abord en poudre très fine les substances solides, les délayer ensuite dans le vin blanc, ajouter l'eau de rose et conserver le mélange dans un flacon. Agiter au moment du besoin.

Cette mixture est improprement appelée collyre, puisqu'on ne peut l'appliquer sur la conjonctive qu'en l'étendant dans un véhicule ; elle est surtout employée comme escharotique pour cautériser les aphtes et les ulcérations de la bouche, pour toucher les ulcères fongueux et indolents.

Pierre divine .

Sulfate de cuivre	100 gr.
Alun	100
Nitrate de potasse	100
Camphre en poudre.	5

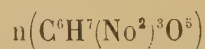
Mélanger intimement l'alun avec le sulfate de cuivre et le nitrate de potasse et les fondre dans un creuset jusqu'à ce qu'ils aient subi la fusion aqueuse. Incorporer ensuite le camphre en poudre dans la masse, et couler le mélange fondu sur une plaque de cuivre ou sur du marbre huilé.

La pierre divine est employée comme collyre :

Pierre divine.	4
Eau distillée.	1000

On donne à cette solution le nom de collyre d'Helvétius.

Fulmi-Coton — Pyroxyline



On peut préparer le fulmi-coton par 2 procédés différents :

1^{er} PROCÉDÉ :

Nitrate de potasse pulvérisé	1000 gr.
Acide sulfurique à 1,84 densité . . .	2000 gr.
Coton cardé sec	100 gr.

On mélange l'acide et le sel dans une terrine en grès vernissé et l'on y plonge le coton, on le foule avec une baguette en verre et on l'agite, afin de favoriser l'imbibition du coton et la réaction du liquide ; on laisse en contact un quart-d'heure ou vingt minutes et on le projette dans l'eau froide ; on répète cette dernière opération jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus de réaction acide ; on égoutte alors le coton sur des claies et on le dessèche à l'air libre.

Soubeiran indique ce mode opératoire pour préparer des quantités peu considérables de ce produit.

2^e PROCÉDÉ (prescrit par le Codex) :

Acide sulfurique à 1,84	1000 gr.
Acide nitrique à 1,40	500 gr.
Coton séché à 100°.	55 gr.

Verser SO^4H^2 dans NO^3H ; laisser refroidir jusqu'à 30 degrés environ et ajouter le coton peu à peu, afin d'éviter un trop grand dégagement de chaleur.

Abandonner le tout pendant 24 heures, 36 ou 48, selon que la température sera voisine de 35, 25 ou 15° centigrades. Laver ensuite le fulmi-coton jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides, et sécher comme il a été indiqué pour le premier procédé.

Le fulmi-coton est le produit de l'action de NO^3H concentré sur le coton, c'est-à-dire la cellulose. On obtient ainsi la cellulose trinitrée, comme l'indique la formule de ce corps ($\text{C}^6\text{H}^7(\text{NO}^2)^3\text{O}^3$). Découvert en 1847 par Schoenbein, son aspect

est semblable à celui du coton lui-même, mais rude au toucher ; « il s'enflamme très facilement par le choc et la chaleur, et brûle instantanément sans laisser de résidu solide, mais produit un énorme volume de gaz. Ses produits de combustion sont constitués par un mélange d'oxyde de carbone, de bioxyde d'azote et de vapeur d'eau.

Insoluble dans CHCl_3 , $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ et la solution cupro-ammoniacale de M. Schweizer, il se dissout très bien dans un mélange d'eau, d'alcool absolu et d'éther sulfurique en proportions convenables.

Le fulmi-coton sert à préparer le collodion.

On doit le conserver à l'abri de l'humidité.

Mal préparé, le fulmi-coton retient dans sa masse plus ou moins de coton inaltéré ; si on le traite alors par une dissolution bouillante de protoxyde d'étain dans la soude, ce sel dissout le fulmi-coton et laisse en suspension, dans la liqueur, le coton resté insoluble.

Huile d'œufs

1° MODE DE PRÉPARATION. — Faire évaporer les jaunes d'œufs dans une capsule en porcelaine ou un poëlon d'argent ; agiter continuellement jusqu'à ce que la masse exprimée entre les doigts laisse suinter l'huile ; l'enfermer alors dans un sac de coutil et l'exprimer rapidement entre deux plaques métalliques chauffées ; filtrer et enfermer l'huile ainsi obtenue dans des flacons bien bouchés.

2° PROCÉDÉ EMPLOYÉ. — On chauffe les jaunes d'œufs au bain-marie en agitant pour les bien diviser et favoriser l'évaporation ; on continue à chauffer jusqu'à ce que l'huile commence à se sé-

parer et que les jaunes d'œufs aient pris une apparence pâteuse ; on laisse ensuite refroidir la masse et on l'introduit dans un flacon avec de l'éther parfaitement rectifié ; au bout de 24 heures, on verse le mélange dans un appareil à déplacement ; on laisse égoutter et l'on épuise le résidu avec une nouvelle quantité d'éther.

Les liqueurs éthérées sont recueillies et soumises à la distillation ; l'huile ainsi obtenue est toujours mélangée avec une matière visqueuse, dont on la débarrasse en faisant chauffer le liquide ; cette matière finit par se séparer, on passe à travers un linge et on filtre à chaud.

L'huile d'œufs est douce, si toutefois on a employé de l'éther rectifié ; dans le cas contraire, elle renferme toutes les impuretés de l'éther qui lui communique une saveur âcre et désagréable. Cette huile est très sujette à rancir ; on peut, néanmoins, la conserver assez longtemps dans un endroit frais et dans de petits flacons bien bouchés.

Peu usitée aujourd'hui, on s'en servait beaucoup autrefois contre les gerçures, les engelures et les hémorroïdes.

On lui substitue dans le commerce une huile fixe colorée en jaune par le curcuma. Cette substance est facile à reconnaître :

Si on fait un mélange avec deux parties d'huile et une partie d'alcali caustique, ce mélange se colore bientôt en rouge-brun, grâce à l'action de l'alcali caustique sur le curcuma.

On obtient aussi un savon qui n'a pas acquis de consistance au bout de 24 heures.

L'huile vraie, au contraire, ne change pas de couleur et prend une consistance demi-fluide.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Montpellier, le 25 mars 1892.
Le Directeur,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

1. Acide nitrique (1 litre).
 2. Éther acétique (100 grammes).
 3. Fulmi-coton (100 grammes).
 4. Carbonate de soude pur (1 kilogr.).
 5. Chlorure de chrome (25 grammes).
 6. Collyre de Lanfranc (100 grammes).
 7. Pierre divine (50 grammes).
 8. Huile d'œufs (10 grammes).
-